

10
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53993

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

11017 U.S. PTO
10/083418
02/27/02

(51) Int.Cl.⁴

C 1 1 D 3/37

C 0 8 F 283/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

MQU

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-203867

(22) 出願日 平成5年(1993)8月18日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 高木 雅人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 佐伯 卓哉

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(72) 発明者 西林 秀幸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内

(54) 【発明の名称】 ビルダーおよび洗剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 (メタ) アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体が、高い含有量でポリエーテルにグラフトされ、かつグラフト率が高い水溶性グラフト重合体からなるビルダー、およびそのビルダーが配合された洗剤組成物を提供する。

【構成】 本発明は、エチレンオキシドを80mol%以上構成単位として有するポリエーテル化合物(A)に、(メタ) アクリル酸(b1) 40~100mol%および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2) 0~60mol%からなる単量体成分(B)をポリエーテル化合物(A)に対して25wt%以上の量を、重合開始剤の存在下で溶媒を用いず、100℃以上の温度でグラフト重合反応させることにより得られる水溶性グラフト重合体を含んでなるビルダー、およびそのビルダーと界面活性剤を含んでなる洗剤組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンオキシドを 80mol% 以上構成単位として有する数平均分子量 200 以上のポリエーテル化合物 (A) に、(メタ) アクリル酸 (b1) 40~100mol% および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体 (b2) 0~60mol% からなる単量体成分 (B) をポリエーテル化合物 (A) に対して 25wt% 以上の量を、重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、100℃ 以上の温度でグラフト重合反応させることにより得られる水溶性グラフト重合体を含んでなるビルダー。

【請求項 2】 単量体成分 (b2) としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも 1 つの単量体を使用し、かつ単量体成分 (b2) の使用量の半量以上を予めポリエーテル化合物に混合したのち、残部の単量体成分 (B) および重合開始剤を添加し、グラフト重合することにより得られる水溶性グラフト重合体を含んでなる請求項 1 記載のビルダー。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のビルダーと界面活性剤を含んでなる洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エチレンオキシドを主成分とするポリエーテルに、(メタ) アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体を、高いグラフト率でグラフト重合してなる、いいかえるとポリエーテルにグラフトしていないモノエチレン性不飽和単量体の重合体が少ないグラフト重合体を含んでなり、洗浄剤組成物に配合されてその洗浄力を向上させるビルダーおよびこのビルダーを含む洗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエーテル化合物に (メタ) アクリル酸をグラフト重合する試みは、現在までにポリウレタン等の種々の用途分野で行われている。例えば、特開昭 55-71710 号公報には、全仕込量に対し 3~15wt% のアクリル酸をポリオキシアルキレン化合物にグラフト重合した重合体とその製造方法が開示されている。しかし、この場合には、得られるグラフト重合体を、ビルダーに用いた場合、カルボン酸量が少なすぎるために、満足な性能が出ないか、また性能を出すためには非常に多くの添加量が必要である。

【0003】 また、特開昭 59-62614 号公報には、少なくとも 1 つの疎水基を有するポリグリコールエーテルに、グラフト重合体基準で少なくとも 20wt% 以上の親水性エチレン性不飽和単量体をグラフト重合したグラフト重合体とその製造方法において、水またはトルエンの溶媒を用いる方法、または無溶媒でも反応温度が 90℃ 以下である方法が開示されている。この方法で得られるグラフト重合体のグラフト効率は低く、グラフトしていない重合体が多く存在する。このグラフト重合

体をビルダーに用いた場合、満足な性能が出ず、また液体洗剤用のビルダーとして用いた場合、重合体が分離してしまうという問題がある。

【0004】 さらに、特開平 3-177406 号公報にも、水溶媒中で重合して得られる同様のグラフト重合体が開示されている。しかし、開示された水溶媒中でグラフト重合する重合方法は、グラフト効率が悪く、得られる重合体の多くは、グラフトしていないポリカルボン酸であり、ビルダーに使用する場合、上記技術と同様の問題がある。

【0005】 このように従来の技術では、カルボン酸密度が高く、かつグラフト効率が低い、グラフトしていない重合体の少ないグラフト重合体を製造することはできず、ビルダーとしても用いられていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、(メタ) アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体が、高い含有量でポリエーテルにグラフトされ、かつグラフト率が高い水溶性グラフト重合体からなり、洗浄剤組成物に配合されてその洗浄力を向上させることができ、良好な分散性を示し、液体洗剤に配合可能なビルダーを提供することを第 1 の課題とし、さらにそのようなビルダーが配合された洗剤組成物を提供することを第 2 の課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を改善し、カルボン酸密度が高く、かつグラフトしない重合体の少ないグラフト重合体からなるビルダーについて鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

【0008】 本発明は、エチレンオキシドを 80mol% 以上構成単位として有する数平均分子量 200 以上のポリエーテル化合物 (A) に、(メタ) アクリル酸 (b1) 40~100mol%、および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体 (b2) 0~60mol% からなる単量体成分 (B) を、ポリエーテル化合物 (A) に対して 25wt% 以上の量で、重合開始剤の存在下で実質的に溶媒を用いず、100℃ 以上の温度でグラフト重合反応させることにより得られる水溶性グラフト重合体からなるビルダーである。本発明で用いられるポリエーテル化合物 (A) は、エチレンオキシドを 80mol% 以上構成単位として有する数平均分子量 200 以上のものであり、エチレンオキシド、および他のアルキレンオキシドを、水またはアルコールを開始点として公知の方法で重合することにより得られる。ポリエーテルを得るためのアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール等の炭素数 1~22 の 1 級アルコール；炭素数 3~18 の 2 級アルコール；t-ブタノール等の 3 級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等の

ジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類が例示される。エチレンオキサイドと共重合可能な他のアルキレンオキサイドとしては、特に限定はないがプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが好ましい。また、エチレンオキサイドと共重合可能な他のアルキレンオキサイドを、全体として20mol%未満にする必要がある。20mol%以上になると、得られるグラフト重合体のグラフト率が低下する。さらに、ポリエーテル化合物

(A)として、上記のようにして得られたポリエーテルのすべての末端、または一部の末端の水酸基を炭素数2～22の脂肪酸、コハク酸、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものも挙げられる。

【0009】また、これらのポリエーテルの分子量は200以上であり、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上である。分子量の上限は、特にないが、好ましくは20000以下であり、ポリエーテルが水酸基を2つ以上有する場合は、6000以下が好ましい。分子量が200より小さいと、グラフトしないポリエーテルが多くなり、ビルダーに用いた場合、必要量が多くなる等の問題が生じ、満足な性能が得られない。

【0010】本発明では、ポリエーテル化合物(A)に、(メタ)アクリル酸(b1)40～100mol%、および共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)0～60mol%からなる単量体成分(B)を、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して25wt%以上グラフト重合する必要がある。単量体成分

(B)のうち(b1)成分としてアクリル酸を、ポリエーテル化合物(A)100wt%に対して20wt%以上グラフト重合するのが、より好ましい。25wt%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が少なく、各種の性能、例えば多価金属イオンキレート能、分散能等の性能が満足されない。

【0011】(メタ)アクリル酸(b1)と共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)としては、例えばマレイン酸；フマル酸；無水マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸のアルキルエステル類；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸のアルキルエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；酢酸ビニル等の酢酸アルケニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；(メタ)アクリロニトリル、

(メタ)アクロレイン、(メタ)アクリルアミド；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート；2-アクリルアミ

ド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができる。これらの中でもグラフト重合体のカルボン酸密度を上げ、多価金属イオンキレート能、分散能を高める点からマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸が好ましい。

【0012】(メタ)アクリル酸(b1)と、共重合可能な他の単量体成分(b2)に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸の群より選ばれる少なくとも1つを用いる場合、(b2)の半量以上を予めポリエーテル化合物

(A)に混合したのち、残部の単量体成分(B)および重合開始剤を添加し、グラフト重合することが特に好ましい。この方法によりマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸のグラフト重合体への導入率を大幅に向上することができる。

【0013】(メタ)アクリル酸(b1)と、共重合可能な他のモノエチレン性不飽和単量体(b2)の共重合割合は、(b1)が40～100mol%、(b2)が0～60mol%である。単量体(b2)がカルボキシル基を持たない単量体である場合は、共重合割合は、(b1)が80～100mol%、単量体(b2)が0～20mol%が好ましい。単量体(b2)がカルボキシル基を持たない単量体である場合は、(メタ)アクリル酸が80mol%より少ないと、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度が低く、多価金属イオンキレート能、分散能等のビルダー性能が満足されるものでない。(b2)がマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体の場合は、(メタ)アクリル酸が40mol%より少なくとも、得られるグラフト重合体のカルボン酸密度の低下をおこさないが、この場合は(メタ)アクリル酸が40mol%より少ないと、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸等のグラフト重合体への導入率が低下し、残存する単量体が多くなるという問題がある。グラフト重合は、重合開始剤の存在下で、実質的に溶媒を用いずに行われる。

【0014】重合開始剤としては、公知のラジカル開始剤を使用することができるが、有機過酸化物が特に好ましい。

【0015】有機過酸化物として例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルヘキシン等のジアル

キルパーオキサイド類； α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシエステル類； n -ブチル-4,4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレエート、2,2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類；ジベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類などが挙げられる。

【0016】重合開始剤の量は、特に制限は無いが、モノエチレン性不飽和単量体に対して好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.5~10重量%使用する。これより少なくとも多くても、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、重合開始剤はあらかじめポリエーテルに添加しておくこともできるが、モノエチレン性不飽和単量体と同時に添加することもできる。

【0017】グラフト重合は実質的に無溶媒で行われる。水またはアルコール、トルエン等の有機溶剤を用いると、ポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。開始剤、モノマー添加の為に溶剤を使用する場合には、その量を極力少なく、好ましくは全量に対して5wt%以下にするか、添加後反応系からただちに留去することが好ましい。

【0018】重合温度は100℃以上、好ましくは110℃以上160℃以下で行われる。100℃より低いとポリエーテルへの単量体のグラフト効率が低下する。また、160℃より高い温度では、ポリエーテルおよびグラフトポリマーの熱分解が起こるおそれがある。

【0019】グラフト重合の際、ポリエーテル化合物(A)は、その一部または全量を初期に仕込むことが好ましい。

【0020】また、単量体(b2)に、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸を用いる場合は、単量体(b2)の使用量の半量以上をポリエーテル化合物(A)と共に初期に仕込むことが好ましい。そして、残りの単量体と開始剤を、ポリエーテルを100℃以上に加熱した後、別々に滴下する。この時、ポリエーテル化合物(A)の一部を初期に仕込む場合は、残りのポリエーテル化合物(A)は、開始剤または単量体と混合して滴下することもできる。

【0021】得られた重合体は洗剤のビルダーとして、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して使用することもできるが、塩基を添加して使用することもできる。塩基としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩等の1価金属塩、カルシウム塩等の2価金属塩、アルミニウム塩等の3価金属塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩を挙げることができる。その際には、溶剤として水が好ましい。

【0022】さらに本発明の洗剤組成物は、界面活性剤と、この発明の水溶性グラフト重合体からなるビルダーを含むものであり、粉末、固体、液体いずれの形態の洗剤でも可能である。特に、通常用いられる高分子ビルダーのポリアクリル酸塩や、アクリル酸/マレイン酸共重合体が、相溶性が乏しく配合できない液体洗剤に良好な溶解性を示し、液体洗剤用ビルダーとして好適である。

【0023】界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤のうちから少なくとも1種類以上を用いることができる。界面活性剤とビルダーの配合量は、たとえば、界面活性剤100重量部に対してビルダー0.5~200重量部の割合で使用されるが、この割合に限定されない。この範囲よりもビルダーが多いと、経済上好ましくなく、少ないと、添加することによるメリットを実用上期待できない。

【0024】本発明のビルダーは、従来のビルダー例えばゼオライト、クエン酸塩、ポリアクリル酸塩、アクリル酸/マレイン酸共重合体塩、縮合リン酸塩、ケイ酸塩等と組み合わせて使用することができる。この場合、使用割合は、適宜設定すればよく、特に制限はない。

【0025】更に、洗剤組成物に通常使用されている他の成分、例えば、アルカリ剤、無機電解質、キレート剤、再汚染防止剤、酵素、漂白剤、蛍光剤、酸化防止剤、可溶性剤、着色剤、香料等を適宜選択して配合してもよい。

【0026】

【実施例】

—合成例1—

30 温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール100重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145~147℃に保ちながら、アクリル酸50重量部、ジ- α -ブチルパーオキサイド2.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後20分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0027】—合成例2—

40 合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール100重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で130℃まで昇温した。次に、温度を130~132℃に保ちながら、アクリル酸66.8重量部、 α -ブチルパーオキサイド5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後80分攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グ

ラフト重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0028】－合成例3－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を146～147℃に保ちながら、アクリル酸30重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド0.3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

【0029】－合成例4－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～152℃に保ちながら、メタクリル酸30重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したメタクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。

【0030】－合成例5－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～147℃に保ちながら、アクリル酸19重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.7重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体5のナトリウム塩水溶液を得た。

【0031】－合成例6－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール40重量部、マレイン酸20.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～146℃に保ちながら、上記のモノメトキシポリエチレングリコール30重量部をアクリル酸12.9重量部に溶解した溶液と、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体6のナトリウム塩水溶液を得た。

【0032】－合成例7－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノ

メトキシポリエチレングリコール70重量部、フマル酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145～146℃に保ちながら、アクリル酸19重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.7重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体7のナトリウム塩水溶液を得た。

【0033】－合成例8－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～153℃に保ちながら、アクリル酸29.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体8のナトリウム塩水溶液を得た。

【0034】－合成例9－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～153℃に保ちながら、アクリル酸23.9重量部と*n*-ブチルアクリレート6.1重量部の混合溶液、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド1.5重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の90%の中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、室温で攪拌して、グラフト重合体9のナトリウム塩水溶液を得た。

【0035】－合成例10－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のポリエチレングリコール70重量部を仕込んで、窒素気流下、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150～151℃に保ちながら、アクリル酸27.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド3重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液（10%溶液）を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体10のナトリウム塩水溶液を得た。

【0036】－合成例11－

合成例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸16.2重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温

10

20

30

40

50

度を150~151℃に保ちながら、アクリル酸21.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド2.48重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体11のナトリウム塩水溶液を得た。

【0037】-合成例12-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、無水マレイン酸11.8重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150℃~151℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体12のナトリウム塩水溶液を得た。

【0038】-合成例13-

温度を140~142℃に保った以外は合成例12と同様にして、グラフト重合体13のナトリウム塩水溶液を得た。

【0039】-合成例14-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で140℃まで昇温した。次に、温度を140~141℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体14のナトリウム塩水溶液を得た。

【0040】-合成例15-

平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコールの代わりに、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコールを用い、温度を140~142℃に保った以外は合成例12と同様にして、グラフト重合体15のナトリウム塩水溶液を得た。

【0041】-合成例16-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコール70重量部、無水マレイン酸11.8重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で150℃まで昇温した。次に、温度を150℃~152℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、シクロヘキサンパーオキシド2.4重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウ

ム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体16のナトリウム塩水溶液を得た。

【0042】-合成例17-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で140℃まで昇温した。次に、温度を140~141℃に保ちながら、ベンゾイルパーオキシド1.4重量部をアクリル酸20.4重量部に溶解した溶液を、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体17のナトリウム塩水溶液を得た。

【0043】-合成例18-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量3000のエチレンオキシド/プロピレンオキシドランダム共重合体(90/10モル比)70重量部、マレイン酸13.9重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して熔融混合させ、攪拌下で145℃まで昇温した。次に、温度を145~147℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体18のナトリウム塩水溶液を得た。

【0044】-合成例19-

合成例1と同様の反応器に、平均分子量10000のポリエチレングリコール70重量部、無水コハク酸1.54重量部を仕込んで、窒素気流下、90℃まで昇温し、1時間攪拌した。次に、マレイン酸13.9重量部を加えて熔融混合させ、昇温して、140~141℃に保ちながら、アクリル酸20.4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド1.6重量部を別々に、1時間にわたって連続的に滴下し、その後30分間攪拌を続けた。冷却後、水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を、攪拌しながらpH約11となる量加え、還流温度で1時間加熱して、グラフト重合体19のナトリウム塩水溶液を得た。

【0045】-合成例20-

平均分子量5000のモノメトキシポリエチレングリコールの代わりに、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコールを用い、温度を145~146℃に保ち、アクリル酸と開始剤を2時間にわたって連続的に滴下した以外は合成例14と同様にして、グラフト重合体20のナトリウム塩水溶液を得た。

【0046】-比較合成例1-

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリ

コール100重量部、水200重量部、硫酸銅(II)一水和物0.024重量部を仕込んで、窒素気流下、還流温度に加熱し、次に、アクリル酸125重量部、31%過酸化水素水溶液40.3重量部、48%水酸化ナトリウム水溶液108.33重量部を、別々に2時間にわたって連続的に滴下した。その後20分間、還流温度で攪拌を続けた。冷却後、48%水酸化ナトリウム水溶液23.44重量部を加えて比較重合体1のナトリウム塩水溶液を得た。

【0047】—比較合成例2—

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール25重量部、水50重量部を仕込んで、窒素気流下、90℃に加熱し、次に、ベンゾイルパーオキサイド1重量部をアクリル酸25重量部に溶かした溶液を30分間にわたって連続的に滴下した。その後2時間、90℃で攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、比較重合体2のナトリウム塩水溶液を得た。

【0048】—比較合成例3—

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量2000のモノメトキシポリエチレングリコール40重量部を仕込んで、窒素気流下、90℃に加熱し、次に、ベンゾイルパーオキサイド0.5重量部をアクリル酸10重量部に溶かした溶液を30分間にわたって連続的に滴下した。その後2時間、90℃で攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、比較重合体3のナトリウム塩水溶液を得た。

【0049】—比較合成例4—

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のポリエチレングリコール180重量部を仕込んで、窒素気流下、加熱して溶融させ、攪拌下で150℃まで昇温し、次に、アクリル酸20重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキ1重量部を別々に、1時間30分間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下したアクリル酸の完全中和量の10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、比較重合体4のナトリウム塩水溶液を得た。

【0050】—比較合成例5—

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流冷却器を備えたガラス製反応器に、平均分子量3000のエチレンオキシド/プロピレンオキシドランダム共重合体(60/40モル比)54重量部を仕込んで、窒素気流下、攪拌しながら150℃に加熱し、次に、上記のポリエーテル11重量部とアクリル酸20重量部の混合液と、上記のポリエーテル15重量部と t -ブチルパーオキ1重量部の混合液を別々に、1時間30分間にわたって連続的に滴下し、その後1時間攪拌を続けた。冷却後、滴下した

アクリル酸の完全中和量の水酸化ナトリウム水溶液(10%溶液)を加え、攪拌下還流温度で1時間加熱して、比較重合体5のナトリウム塩水溶液を得た。

【0051】—参考例—

合成例および比較合成例で得られたポリマーのグラフト率(ポリエーテルにグラフトしていないホモポリマーの量)は、酸型の重合体のベンゼンへの溶解性をみることによって調べた。通常、ポリアクリル酸、アクリル酸/マレイン酸共重合体等のポリカルボン酸は、ベンゼン、トルエン、クロロホルム等の溶剤には溶解しない。

【0052】まず、次のように重合体を準備した。

【0053】合成例1~20と、比較合成例3~5は、重合後水酸化ナトリウム水溶液で中和する前のグラフト重合体1~20および比較重合体3~5をそのまま用いた。

【0054】比較合成例1で得られた重合体は、強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、カルボン酸ナトリウムを酸型にしたものを乾燥し、水分を除去して比較重合体1を得た。

20 【0055】比較合成例2で得られた重合体は、重合後水酸化ナトリウム水溶液で中和する前の水溶液を乾燥し、水分を除去して比較重合体2を得た。

【0056】次に、準備した重合体10重量部に對し、ベンゼンを90重量部加え、攪拌しながら還流温度まで加熱し、1時間攪拌を続けた。冷却後、ベンゼン溶液の様子を観察した。

30 【0057】合成例1~20のグラフト重合体1~20と比較合成例4の比較重合体4は、濁りのない透明な液体であった。一方、比較合成例1~3、5の比較重合体1~3、5は沈殿物があつた。比較合成例1~3、5の比較重合体は、ポリエーテルにグラフトしていないポリアクリル酸ホモポリマーが多く生成していた。

【0058】—実施例1~13および比較例1—

(カルシウムイオンキレート能の評価) 合成例1~20のグラフト重合体1~20のナトリウム塩と、比較合成例1~5の比較重合体1~5のナトリウム塩をビルダーとして用い、カルシウムイオンキレート能、分散能、界面活性剤とこれらのビルダーからなる洗剤組成物の洗浄力、これらのビルダーの液体洗剤との相溶性を評価した。

40 【0059】カルシウムイオンキレート能は、50mlビーカーに10%グラフト重合体ナトリウム塩水溶液100mgを計り取り、塩化カルシウムが 1.0×10^{-4} M、塩化カリウムが0.08Mとなるよう調整した水溶液50mlを加え、攪拌し、溶液中のカルシウムイオン濃度をカルシウムイオン電極(Orion Research Incorporated製のMODEL 93-20)と、イオンアナライザー(Orion Research Incorporated製のEA920)を使用して測定し、グラフト重合体1gによってキレートされるカルシウムイオンを炭酸カルシウムに換算

したmg数で示した。結果を表1に記載した。実施例の
グラフト重合体は、比較例の比較重合体に比べカルボン
酸含量が多いため、良好なカルシウムイオンキレート能*

*を示した。

【0060】

【表1】

	ビルダー	Ca ²⁺ キレート能 (mgCaCO ₃ /g)
実施例 1	グラフト重合体 1	120
実施例 2	グラフト重合体 2	111
実施例 3	グラフト重合体 4	88
実施例 4	グラフト重合体 5	112
実施例 5	グラフト重合体 8	105
実施例 6	グラフト重合体 13	105
実施例 7	グラフト重合体 14	109
実施例 8	グラフト重合体 15	91
実施例 9	グラフト重合体 16	94
実施例 10	グラフト重合体 17	108
実施例 11	グラフト重合体 18	106
実施例 12	グラフト重合体 19	103
実施例 13	グラフト重合体 20	107
比較例 1	比較重合体 4	28

【0061】—実施例14～20および比較例2～4—
(クレード分散能の評価) 合成例1、5、11、13～1
5、17～19のグラフト重合体1、5、11、13～
15、17～19のナトリウム塩を用いて、クレードの分
散性能を評価した。

【0062】0.1%グラフト重合体および比較重合体 40
のナトリウム塩水溶液3gを、100mlすり付き比色
管にいれ、pH9に調整した緩衝液を加え全量を60m
lとする。試験用ダスト11種(日本粉体工業技術協会
製の品名)0.3g加え、栓をして50回上下に振っ ※

※た。それから11時間静置した後、10mlホールピペ
ットで液面から15ml下の所からから、10ml吸い
上げた。吸い上げた液を、SPECTRONIC20A
(島津製作所製)を用い、UV600nmの光の透過率
を測定した。結果を表2に記載した。実施例のグラフト
重合体は比較例の比較重合体と比べて、カルボン酸密度
が高く、かつグラフト率が高いため、非常に良好なクレ
ードの分散性能を示した。

【0063】

【表2】

	ビルダー	透過率 (%)
実施例 14	グラフト重合体 5	8
実施例 15	グラフト重合体 11	16
実施例 16	グラフト重合体 13	10
実施例 17	グラフト重合体 14	23
実施例 18	グラフト重合体 18	6
実施例 19	グラフト重合体 19	25
実施例 20	グラフト重合体 20	2
比較例 2	比較重合体 1	52
比較例 3	比較重合体 4	61
比較例 4	無添加	70

【0064】-実施例21～34および比較例5～6
 (洗浄力の評価) 合成例1、3～14、19、20のグラフト重合体1、3～14、19、20のナトリウム塩と、比較合成例4の比較重合体4のナトリウム塩を試料ビルダーとし、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム20重量%、試料ビルダー20重量%、2号ケイ酸ナトリウム10重量%、無水炭酸ナトリウム10重量%、無水硫酸ナトリウム40重量%の配合で洗剤組成物を得た。 30

【0065】上記の各洗剤組成物について洗浄力を調べた。洗浄力は、次のようにして調べた。使用水は4°D H (Ca²⁺/Mg²⁺=3/1 (モル比)) の硬度の水を用い、上記の配合で得られる洗剤組成物を0.1重量%の濃度になるよう洗浄液を調整した。ターゲットメーター(株式会社興亜商会製)を用いて、洗浄液500ml中で、10cm×10cmの人工汚染布4枚を、温度25*

*℃にて100rpmで5分間洗浄をおこなった。5分間すぎを行った後、乾燥し、布の汚れ落ちの様子を表面反射率計を用いて、表面反射率を測定し、下記の式に従い洗浄率を算出した。ビルダーを添加しない洗剤組成物は、上記の配合の試料ビルダーのかわりに水を配合して得た。結果を表3に記載した。実施例のグラフト重合体は比較例の比較重合体と比べて、良好なビルダー性能を示した。

【0066】

$$\text{洗浄率 (\%)} = (R_0 - R_s) / (R_0 - R_s) \times 100$$

R₀: 人工汚染布の現白布の表面反射率

R_s: 人工汚染布の表面反射率

R_r: 洗浄後の人工汚染布の表面反射率

【0067】

【表3】

	ビルダー	洗浄率 (%)
実施例 2 1	グラフト重合体 1	60.5
実施例 2 2	グラフト重合体 3	61.8
実施例 2 3	グラフト重合体 5	64.2
実施例 2 4	グラフト重合体 6	62.6
実施例 2 5	グラフト重合体 7	63.9
実施例 2 6	グラフト重合体 8	60.1
実施例 2 7	グラフト重合体 9	60.3
実施例 2 8	グラフト重合体 10	59.2
実施例 2 9	グラフト重合体 11	61.3
実施例 3 0	グラフト重合体 12	61.1
実施例 3 1	グラフト重合体 13	64.6
実施例 3 2	グラフト重合体 14	62.5
実施例 3 3	グラフト重合体 19	61.9
実施例 3 4	グラフト重合体 20	64.9
比較例 5	ビルダー無添加	51.7
比較例 6	比較重合体 4	54.9

【0068】-実施例35～42および比較例7～17

(液体洗剤への配合) 合成例5、8、20のグラフト重合体5、8、20のナトリウム塩と、比較合成例1～3の比較重合体1～3のナトリウム塩を試料ビルダーとして、下記の配合で液体洗剤組成物を得た。25℃および0℃それぞれの温度での液体洗剤組成物の相溶性を、均一で濁りがなく透明である場合を○、分離する、濁りがある、または不透明である場合を×とし、評価した。また、実施例35、36と、比較例9の液体洗剤組成物については洗浄力を調べた。洗浄力は、下記の配合で得ら*

* れる液体洗剤組成物を0.025重量%と、0.05重量%の濃度になるよう洗浄液を調整した以外は、上述と同様の方法で調べた。結果を表4～6に記載した。実施例のグラフト重合体は比較例の比較重合体と比べて、ポリエーテルへのグラフト率が高いため、界面活性剤と非常に良好な相溶性を示し、均一で濁りがなく透明な液体洗剤が得られ、またグラフト重合体を配合することによりその洗浄力を高めた。

【0069】

【表4】

配合組成		実施例		比較例		
		35	36	7	8	9
グラフト重合体5		20				
グラフト重合体8			20			
比較重合体1				10		
PSA ¹⁾					2	
ソフタノール90 ²⁾		30	30	30	30	30
SDS ³⁾		10	10	10	10	10
エタノール		10	10	10	10	10
水		30	30	40	48	50
25℃での相溶性		○	○	×	×	○
0℃での相溶性		○	○	×	×	○
洗浄率 (%)	洗剤組成物濃度0.025%	51.3	50.6	—	—	48.3
	洗剤組成物濃度0.050%	53.2	55.2	—	—	49.7

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw 4500)

2) 鶴日本触媒製ポリオキシエチレン第2級高級アルコールエーテル (曇点56℃、HLB13.3)

3) ドデシル硫酸ナトリウム

[0070]

[表5]

配合組成	実施例			比較例			
	37	38	39	10	11	12	13
グラフト重合体 1	17						
グラフト重合体 11		17					
グラフト重合体 20			17				
比較重合体 1				7			
比較重合体 2					7		
比較重合体 3						17	
PSA ¹⁾							5
POE・R ²⁾	22	22	22	22	22	22	22
AES ³⁾	22	22	22	22	22	22	22
エタノール	4	4	4	4	4	4	4
水	35	35	35	45	45	35	47
25℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×
0℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw 4500)

2) ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル (曇点56℃、HLB13.3)

3) ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム

[0071]

【表6】

配合組成	実 施 例			比 較 例			
	4 0	4 1	4 2	1 4	1 5	1 6	1 7
グラフト重合体 1	1 3						
グラフト重合体 1 1		1 3					
グラフト重合体 2 0			1 3				
比較重合体 1				5			
比較重合体 2					5		
比較重合体 3						1 3	
P S A ¹⁾							4
A E S ²⁾	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3
D B S ²⁾	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3	1 3
エタノール							
水	6 1	6 1	6 1	6 9	6 9	6 1	7 0
25℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×
0℃での相溶性	○	○	○	×	×	×	×

1) ポリアクリル酸ナトリウム (Mw 4500)

2) ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム

3) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0072】

【発明の効果】本発明のビルダーは、エチレンオキサイドを主成分とするポリエーテルに、(メタ)アクリル酸を主体とするモノエチレン性不飽和単量体を、高いグラフト率でグラフト重合した水溶性グラフト重合体からなり、多価金属イオンキレート作用、分散作用を示し、洗*

* 洗剤組成物の状態に関わらずこれに配合されてその洗淨力を向上させることができる。さらに、グラフト効率が高いため、いいかえるとポリエーテルにグラフトしていないモノエチレン性不飽和単量体の重合体が少ないため、界面活性剤と良好な相溶性を示し、液体洗剤に配合可能である。